

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06073254

PUBLICATION DATE : 15-03-94

APPLICATION DATE : 25-08-92

APPLICATION NUMBER : 04248565

APPLICANT : CHISSO CORP;

INVENTOR : KAMITSUBARA YUZURU;

INT.CL. : C08L 27/00 C08K 5/10 C08K 5/521

TITLE : VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a vinyl chloride resin compsn. which gives a molded article, such as a film excellent in elastic modulus, nerve, pull, and touch.

CONSTITUTION: This resin compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. vinyl chloride resin with 0.1-10 pts.wt. compd. selected from the group consisting of an aryl phosphate, benzylidenesorbitol, and a metal hydroxybenzoate. The compsn. may further contain 1-200 pts.wt. plasticizer.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73254

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/00	K H X	9166-4 J		
C 0 8 K 5/10	K G Y	7242-4 J		
5/521				

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-248565

(22) 出願日 平成4年(1992)8月25日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 上津原 譲

千葉県長生郡白子町北日当730番地

(72) 発明者

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 従来の塩化ビニル樹脂組成物を用いたフィルムなどの成形品は、弾性のモジュラス、腰・引き・触感に充分満足のいくものがなかった。この問題点を解決する組成物の提供を目的とする。

【構成】 本発明は、塩化ビニル樹脂100重量部に対して、アリールホスフェート、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物0.1~10重量部を配合することを特徴とした塩化ビニル樹脂組成物および可塑剤1~200重量部を更に含有した塩化ビニル樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル樹脂100重量部に対して、アリールホスフェート、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物0.07～10重量部を配合することを特徴とした塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項2】 可塑剤1～200重量部を更に含有することを特徴とした請求項1記載の塩化ビニル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0010】

【産業上の利用分野】 本発明は塩化ビニル樹脂組成物に関する。さらに詳しくは成形品の弾性のモジュラス増加、腰・引き・触感に優れたフィルムなどに用いることのできる塩化ビニル樹脂組成物に関する。

【0011】

【従来の技術】 従来の塩化ビニルフィルムなどの成形品では、腰・引き・触感などの弾性のモジュラスのあるものが求められ、これを改良するために添加剤、特にゴムを添加することによりゴム弾性が向上することが知られている。またポリオレフィンに、透明改善剤又は結晶化剤を混合し、通常成形による製品の透明性、耐衝撃性の改良が報告されている。例えば透明改善剤【特公昭63-8980】、結晶化剤【特公昭39-1809】である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 しかしこのゴムを添加したシート又はフィルムの製品は、透明性の低下及び耐候性の低下等の欠点がある。また可塑剤を増減することにより、シート又はフィルムの剛性を増減することができ弾性のモジュラスを向上することはできない。また延伸比率のアップ、延伸後の急冷等の延伸条件により改善する方法がある。しかしこの方法のフィルムは、弾性のモジュラスは、僅かに良くなるものの耐衝撃性が*

*低下する欠点がある。

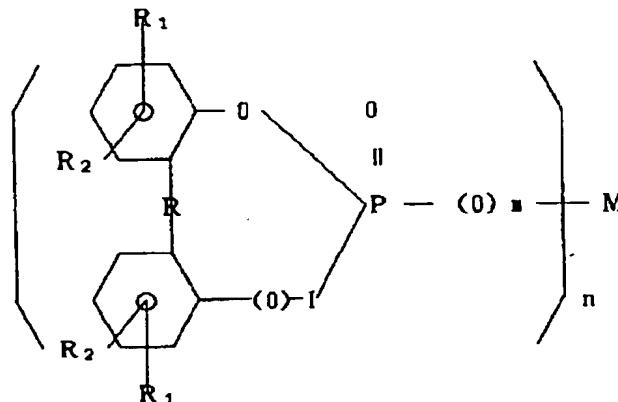
【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、塩化ビニル樹脂に弾性のモジュラス特性を付与するため鋭意検討した結果、本発明は塩化ビニル樹脂100重量部に対して、アリールホスフェート、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物0.1～10重量部を配合することを特徴とした塩化ビニル樹脂組成物であり、可塑剤1～100重量部を更に含有することを特徴とした上記記載の塩化ビニル樹脂組成物である。

【0014】 本発明において塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニル単独重合樹脂及び塩化ビニルコポリマーであり、塩化ビニルコポリマーとは、塩化ビニルを主体としこれと他のモノマー、例えばエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル、メタクリル酸エステル等とのコポリマーが挙げられるが、本発明は上記の樹脂の種類に制限されるものではない。本発明のアリールホスフェート、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物とは、ポリオレフィン系樹脂に核剤、造核剤、増核剤、透明化剤、透明改善剤、透明造核剤、透明核剤としても多用され、これらは、ポリオレフィンにおいて結晶化をコントロールするための、結晶の開始点となると言われている。

【0015】 本発明のアリールホスフェート化合物は、下記【化1】式、ナトリウム-ビス(p-tert-ブチルフェニル)ホスフェート(商標名：旭電化工業製：NA-10F)、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート(商標名：旭電化工業製：NA-11UY)およびこれらの同族体などを具体的に例示できる。

【化1】



(式中、Rは直接結合、硫黄原子またはアルキリン基を示し、R₁及びR₂は各々水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。I及びmは0又は1を示し、nは金属の原子価を示し、Mは金属原子を示す。)

3

【0016】 本発明のベンジリデンソルビトールは、1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトール（商標名：イーシー化学工業製：EC-1）、1・3, 2・4-ビス（p-メチルベンジリデン）ソルビトール（商標名：新日本理化学製：Gelol-MD）、1・3-p-クロルベンジリデン-2・4-p-メチルベンジリデンソルビトール（商標名：イーシー化学工業製：EC-4R）、1・3, 2・4-ビス（p-エチルベンジリデン）ソルビトール（商標名：三井東圧化学製：NC-4）およびこれらの同族体などを具体的に例示できる。

【0017】 本発明においてのアリールホスフェート、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物は、単品でもよくこれらの混合物でもよく、塩化ビニル樹脂100重量部に対し0.1~10重量部配合される。0.1重量部未満では、効果（弾性のモジュラス特性）の発現が認められない。10重量部以上では、透明性が低下する。また経済的にも悪くなる。好ましくは、0.1~1.0重量部である。

10

20

*

塩化ビニル（重合度=1300）	100	重量部
ジオクチルフタレート	48	"
カルシュウム・亜鉛複合安定剤	2.0	"
トリクレジルフォスフェート	5.0	重量部

これに表に示すジフェニルホスフェート金属塩またはジベンジリデンソルビトールを配合した。ジベンジリデンソルビトールにはこれをフィルム上で未溶解物として残らないようにさらに可塑性TCPをジベンジリデンソルビトールと同量配合した。各配合物をスーパーミキサーで10分間攪拌混合しテストロール（8インチ2本ロール）により、厚さ0.075mmのフィルムを製造した。表に各フィルムの評価結果を示す。これらの品質の評価及び判定は次のとおりとした。

【0021】 (1)最大曲率トルク

弾性のモジュラス特性として最大曲率トルクを求めた。これは、各フィルムを状態調整（温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ の部屋に24時間以上置く）し、純曲げ特性試験機（エグマ商事株式会社製、JTC-1）で最大曲率トルクを測定する。測定値の大きい方が弾性のモジュラス特性に優れていることになる。

(2)1%引張弾性率

(3)

4

*【0018】 本発明で用いることもある可塑性剤は、特に制限されるものではないが、炭素原子数4~13（C₄₋₁₃）のアルキル基を有するジアルキルフタレート、ジアルキルアジペート、及びポリエステル系可塑性剤が使用出来る。具体的にはフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）、フタル酸ジイソオクチル、イソフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOA）等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を混合して使用することができる。本発明においての可塑性剤は、塩化ビニル樹脂100重量部に対し1~200重量部配合されるのが好ましく、200重量部以上では、弾性のモジュラスの絶対値が低くまた効果もなくなる。さらに好ましくは、20~60重量部である。

【0019】 その他必要に応じて、本発明の組成物は、安定剤、滑剤、充填剤、エポキシ化合物、防曇剤、紫外線吸収剤、顔料、加工助剤等を含有させることができる。以下に本発明の実施例、比較例を示す。要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。

【0020】

【実施例】 次に実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例1~6、比較例1~4

(1)と同様に状態調整し、ASTM-D-882に準じ、フィルムの荷重と伸長率曲線（応力-歪曲線）を求め、立ち上がりの勾配より1%引張弾性率を求める。測定値の大きい方が弾性のモジュラス特性に優れていることになる。

(3)透明性

ヘイズメータ（日本電色株式会社製）を使い、ASTM-D-1003により曇価を測定する。測定値の小さい方が透明性がよい。

【0022】

【発明の効果】 本発明の塩化ビニル樹脂組成物を用いた製品は、可塑性剤を増減することにより剛性を増減したもの、ゴムを配合したとは異なり、弾性のモジュラスが改善され、特に、腰・引き・触感、透明性に優れたフィルムとなり、好適に用いることができる。

【0023】

【表1】

実施例、比較例		実 施 例						比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
項 目	フェニルホスフオート (77'1137-7'NA-111U): 旭電化工業	0.1	0.5	1.0	-	-	-	-	0.05	-	11.0
	ベンジリデンスルピトール (EC-1): イーシー化学工業	-	-	-	0.1	0.5	1.0	-	-	0.05	-
品 質 評 価	最大曲率トルク [g・cm]	1.1	1.3	1.5	1.1	1.2	1.4	0.8	0.9	0.8	1.8
	1%引張弾性率 [Kg/mm ²]	1.65	1.84	2.17	1.63	1.80	2.07	1.57	1.59	1.58	2.25
	透明性 (曇面) [%]	4.2	5.5	8.8	4.0	4.7	6.5	3.8	3.9	3.9	4.7

表中の数値は重量部を示す。

【手続補正書】

【提出日】平成4年9月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 塩化ビニル樹脂100重量部に対して、アリアルホスフェート金属塩、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物0.07～10重量部を配合することを特徴とした塩化ビニル樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、塩化ビニル樹脂に弾性のモジュラス特性を付与するため鋭意検討した結果、本発明は塩化ビニル樹脂100重量部に対して、アリアルホスフェート金属塩、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物0.1～10重量部を配合することを特徴とした塩化ビニル樹脂組成物であり、可塑剤1～100重量部を更に含有することを特徴とした上記記載の塩化ビニル樹脂組成物である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】 本発明において塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニル単独重合樹脂及び塩化ビニルコポリマーであり、塩化ビニルコポリマーとは、塩化ビニルを主体としこれと他のモノマー、例えばエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル、メタクリル酸エステル等とのコポリマーが挙げられるが、本発明は上記の樹脂の種類に制限されるものではない。本発明のアリアルホスフェート金属塩、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物とは、ポリオレフィン系樹脂に核剤、造核剤、増核剤、透明化剤、透明改善剤、透明造核剤、透明核剤としても多用され、これらは、ポリオレフィンにおいて結晶化をコントロールするための、結晶の開始点とも言われて

いる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

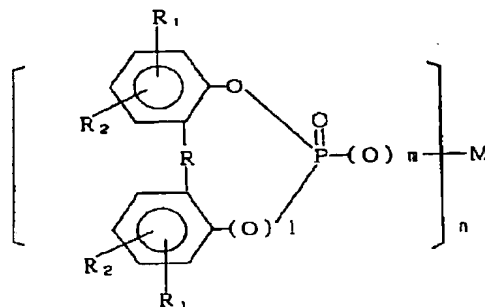
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】 本発明のアリアルホスフェート金属塩化合物は、下記【化1】式、ナトリウム-ビス(p-t-ブチルフェニル)ホスフェート(商標名：旭電化工業製：NA-10F)、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ホスフェート(商標名：旭電化工業製：NA-11UY)およびこれらの同族体などを具体的に例示できる。

【化1】



(式中、Rは直接結合、硫黄原子またはアルキリデン基を示し、R₁及びR₂は各々水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。l及びmは0又は1を示し、nは金属の原子価を示し、Mは金属原子を示す。)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】 本発明においてのアリアルホスフェート金属塩、ベンジリデンソルビトールおよびベンゾエートヒドロキシ金属塩から選ばれた化合物は、単品でもよくこれらの混合品でもよく、塩化ビニル樹脂100重量部に対し0.1～10重量部配合される。0.1重量部未満では、効果(弾性のモジュラス特性)の発現が認められない。10重量部以上では、透明性が低下する。また経済的にも悪くなる。好ましくは、0.1～1.0重量部である。